

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003256

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

C08F299/00
C07C 69/604
C08F220/06
C08F291/00

(21)Application number : 07-169325

(71)Applicant : ROHM & HAAS CO

(22)Date of filing : 13.06.1995

(72)Inventor : FREEMAN MICHAEL BENNETT
LARSON GARY ROBERT
MERRITT RICHARD FOSTER
PAIK YI HYON
SHULMAN JAN EDWARD
SWIFT GRAHAM
WILCZYNSKI ROBERT

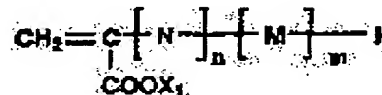
(30)Priority

Priority	94 258300	Priority	13.06.1994	Priority	US
----------	-----------	----------	------------	----------	----

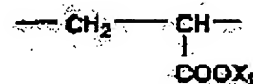
(54) TERMINALLY UNSATURATED OLIGOMER AND ITS PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a terminally unsatd. oligomer useful as a detergent, a dispersant, or an antistaining agent by subjecting a mixture comprising acrylic acid (or its salt) or its mixture with another monoethylenically unsatd. monomer, a free-radical initiator, and a solvent to high-temp. polymn.



CONSTITUTION: A mixture comprising (A) 0.5–99.95 wt.% acrylic acid (or its salt) or its mixture with another monoethylenically unsatd. monomer, (B) 0.05–25 wt.% free-radical initiator (e.g. hydrogen peroxide), and (C) 0–99.5 wt.% solvent (e.g. water) is caused to continuously pass through a heating zone to be kept at 275–450° C for 1 sec to 2 min, thus forming a terminally unsatd. oligomer represented by formula I (wherein N is a group represented by formula II; X1 and X2 are each H, NH2, or an alkali or an alkaline earth metal; M is a residue of the monoethylenically unsatd. monomer; (m) is 0–47; and (n) is 2–50 provided m+n is 50 or lower). Pref., the number average mol.wt. of this oligomer is 200–1,000; and m+n is pref. lower than 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 2 5 6

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 9 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/00	MRN			
C 0 7 C 69/604		9546-4 H		
C 0 8 F 220/06	MLP	8619-4 J		
291/00	MRB			

審査請求 未請求 請求項の数 1 9 F D

(全 1 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 7-169325

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 6 月 13 日

(31) 優先権主張番号 258, 300

(32) 優先日 1994 年 6 月 13 日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMPAN
NY

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア、インディペ
ンデンス モール ウェスト 100

(72) 発明者 マイケル・ベネット・フリーマン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19438、
ハーレーズビル、チャーチ・ロード 830

(74) 代理人 弁理士 千田 稔 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 末端不飽和オリゴマー及びその製造方法

(57) 【要約】

* 【構成】 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマ

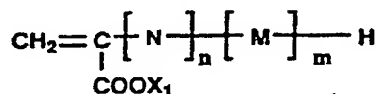
【目的】 安価で、効率がよく、環境に安全な、低分子

ー：

量ポリマーの製造方法を提供することを目的とする。 *

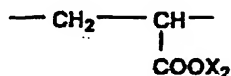
【化 1】

(I)



式中、N は以下の構造の残基、

【化 2】



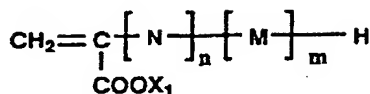
X₁ と X₂ は、それぞれ独立に H、NH₄、アルカリ金属
およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、M は
モノエチレン性不飽和モノマーの残基であり、m は 0 か
ら 47 であり、n は 2 から 50 であり、m と n の合計は
50 以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴ*

* マー :

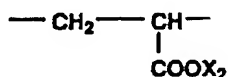
【化 1】



(I)

式中、N は以下の構造の残基、

【化 2】



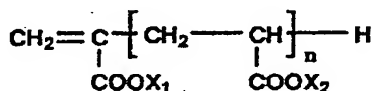
X₁ と X₂ は、それぞれ独立に H、NH₄、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、M はモノエチレン性不飽和モノマーの残基であり、m は 0 から 47 であり、n は 2 から 50 であり、m と n の合計は 50 以下である。

【請求項 2】 m と n の合計が 10 以下である、請求項 1 記載の末端不飽和オリゴマー。

【請求項 3】 m が 0 である、請求項 2 記載の末端不飽和オリゴマー。

【請求項 4】 (a) 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマーのオリゴマー混合物、5 から 95 重量% :

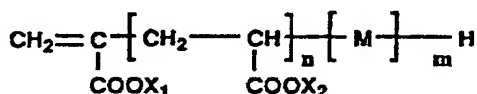
【化 3】



X₁ と X₂ は、それぞれ独立に H、NH₄、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、n は 1 である、

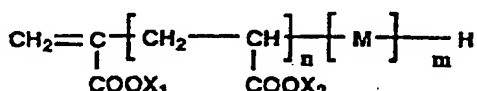
(b) 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマーのオリゴマー混合物、5 から 95 重量% :

【化 4】



X₁ と X₂ は、それぞれ独立に H、NH₄、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、M はモノエチレン性不飽和モノマーの残基であり、m は 0 または 1 であり、n は 1 または 2 であり、m と n の合計は 2 である、および (c) 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマーのオリゴマー混合物、0 から 90 重量% :

【化 5】



X₁ と X₂ は、それぞれ独立に H、NH₄、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、

M はモノエチレン性不飽和モノマーの残基であり、

m は 0 から 5 であり、

n は 3 から 10 であり、

10 m と n の合計は 10 以下である、

上記において、(a)、(b)、および (c) 成分の合計は 100% である、を含むオリゴマー混合物。

【請求項 5】 (a) 以下の成分を含む混合物を形成し、(i) アクリル酸およびその塩、並びにアクリル酸およびその塩の少なくとも 1 つとモノエチレン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つとの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つのモノマーの反応混合物、0.5 から 99.95 重量%、(ii) 少なくとも 1 つのモノマーの重量に基づいて 0.05 から 25 重量%の少なくとも 1 つのフリーラジカル開始剤、(iii) 任意の、反応混合物の 0 から 99.5 重量%の少なくとも 1 つの溶剤、(b) 反応混合物が少なくとも 225℃ に 0.1 秒から 300 秒の間保持されるように、連続的に反応混合物を加熱ゾーンに通し、末端不飽和オリゴマーを形成する、末端不飽和オリゴマーの連続製造方法。

【請求項 6】 少なくとも 1 つの溶剤が、水、アセトン、メタノール、イソプロパノール、プロピオン酸、酢酸、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 少なくとも 1 つの溶剤が水である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】 反応混合物が 250℃ から 500℃ に加熱される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 9】 反応混合物が 275℃ から 450℃ に加熱される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 10】 請求項 1 の末端不飽和オリゴマーを重合単位として含むポリマー生成物。

【請求項 11】 バルク重合、溶液重合、エマルジョン重合、およびサスペンション重合からなる群より選択される方法で製造された、請求項 10 記載のポリマー生成物。

【請求項 12】 末端不飽和オリゴマーが基体にグラフトされた、請求項 10 記載のポリマー生成物。

【請求項 13】 ポリマー生成物がポリエステルである、請求項 10 記載のポリマー生成物。

【請求項 14】 反応した単位として請求項 1 記載の末端不飽和オリゴマーを含む、アミド、ポリアミド、ポリ(エステルアミド) およびミカエル付加物からなる群から選ばれる化合物。

【請求項 15】 請求項 1 記載の末端不飽和オリゴマーを含む洗浄剤。

【請求項 16】 請求項 10 記載のポリマー生成物を含む洗浄剤。

【請求項 17】 請求項 1 記載の末端不飽和オリゴマーを含む分散剤。

【請求項 18】 請求項 10 記載のポリマー生成物を含む分散剤。

【請求項 19】 (a) (i) アクリル酸およびその塩、並びにアクリル酸およびその塩の少なくとも 1 つとモノエチレン性不飽和モノマーの少なくとも 1 つとの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 つのモノマーの反応混合物、0.5 から 99.95 重量%、

(i i) 少なくとも 1 つのモノマーの重量に基づいて 0.05 から 25 重量%の少なくとも 1 つのフリーラジカル開始剤、(i i i) 任意の、反応混合物の 0 から 99.5 重量%の少なくとも 1 つの溶剤、を含む反応混合物を、少なくとも 225℃の温度で連続的に形成し、

(b) 反応混合物を少なくとも 225℃で 0.1 秒から 300 秒の間保持し、末端不飽和オリゴマーを形成する、末端不飽和オリゴマーの連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は高温重合方法及びそれにより得られる生成物に関する。より詳細には、本発明はオリゴマーを生成する高温重合方法に関する。さらに詳細には、本発明は末端不飽和オリゴマーを生成する高温重合方法に関する。本明細書において使用される「オリゴマー」の用語は、50 未満の重合度を有するポリマーを意味する。低分子量ポリマーは洗浄剤 (detergent additive) 、再汚染防止剤、硬質表面清浄剤 (hard surface cleaners) 、スケール防止剤、顔料分散剤、鉱物分散剤、クレイ分散剤、水処理添加剤などに有用であることが知られている。しかし、カルボン酸モノマー、特にアクリル酸の非常に分子量の低いポリマーの製造は、困難であることが知られていた。洗浄剤のようなある種の用途では、カルボン酸ポリマーが生分解性であることの重要性が大きくなってきた。分子量が減少するにつれて生分解性が增大することは公知であり、非常に低い分子量のポリマーを製造できる方法は、生分解性ポリマー生成物へのルートを提供することになる。当該分野では、安価で、効率がよく、環境に安全な、低分子量ポリマーの製造方法が要望されていた。

【0002】 低分子量ポリマーを得るための一つの方法は、効果的な連鎖移動剤を使用することであるが、この方法はいくつかの欠点を有している。この方法では連鎖*

* 移動剤の構造がポリマー鎖の中に含まれてしまう。分子量が低下するにつれて、この構造がより大きな影響をポリマーの物性に与えるので好ましくない。さらに、一般的に使用される連鎖移動剤はメルカプタンである。これらの物質は高価であり、また、これらが存在すると好ましくない臭気をする。他の一般的な連鎖移動剤としては、次亜リン酸塩、重亜硫酸塩、およびアルコールがある。これらも製造コストを大きくし、ポリマーに官能基を導入し、また生成物に塩を導入する可能性があるもので、分離工程が必要となるかも知れない。

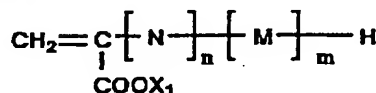
【0003】 生成ポリマーの分子量を低くする他の方法は、開始剤の量を多くすることである。この方法は製造コストをかなり大きくし、ポリマー鎖のデグラデーションや架橋をおこし、多量の未反応の開始剤が生成物中に存在することとなる。さらに、多量の開始剤は、多くの用途において好ましくないことが知られている塩の副生成物を、ポリマー混合物中に多量にもたらすこととなる。ピロ亜硫酸塩のような連鎖停止剤についても同じことがいえる。水性重合において好ましいフリーラジカル開始剤は過酸化水素である。これは比較的安価であり、低毒性であり、好ましくない塩の副生成物を生成しない。しかし、過酸化水素は従来の重合温度においては効果的に分解せず、十分なラジカルを発生させ、重合を行おうとすると多量に使用しなければならない。

【0004】 多量の開始剤と多量の金属イオンとの併用も、分子量を調整するための手段として検討された。そのようなアプローチは、たとえば水処理用ポリマーのような、ポリマー生成物中への金属イオンの混入が許されないある種の生成物については好ましくない。さらに、使用される金属イオンの種類によっては、金属イオンの存在のために生成物が変色する可能性がある。

【0005】 Feit の、ヨーロッパポリマージャーナル、1972, Vol. 8, pp. 321-328 には、末端不飽和オリゴマーの多段合成法が開示されている。この方法では、塩基触媒下、酢酸エステル誘導体の活性オレフィンへの付加、エステル基の加水分解、マンニッヒ反応による末端二重結合の導入を行う。一つの付加モノマー単位からの末端不飽和オリゴマーの調製のために、この 3 段階の製造方法が繰り返される。この方法は、複雑であり、高価であり、時間を要するという欠点を有する。本発明は公知の末端不飽和オリゴマーの調製方法における問題点を解決することを目的とする。

【0006】 本発明の第一の態様では、本発明は、以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマーを提供する。

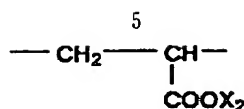
【化 6】



(I)

式中、N は以下の構造の残基、

50 【化 7】

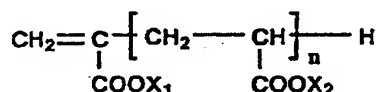


X_1 と X_2 は、それぞれ独立にH、 NH_4 、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、Mはモノエチレン性不飽和モノマーの残基であり、mは0から47であり、nは2から50であり、mとnの合計は50以下である。末端不飽和オリゴマー中のMとNの残基は、ランダムに位置することができる。言い替れば、末端不飽和部位に隣接する部位は、MまたはNのどちらでもよく、末端不飽和部位に隣接する部位に隣接する部位は、MまたはNのどちらでもよく、それ以降も同様である。

【0007】本発明の第二の態様では、本発明は、

(a) 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマーのオリゴマー混合物、5から95重量%：

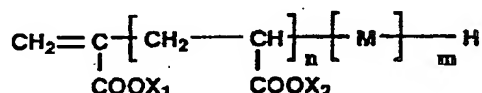
【化8】



X_1 と X_2 は、それぞれ独立にH、 NH_4 、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、nは1である、

(b) 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマーのオリゴマー混合物、5から95重量%：

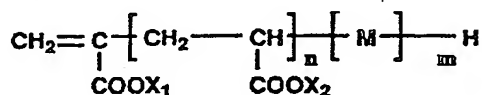
【化9】



X_1 と X_2 は、それぞれ独立にH、 NH_4 、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、Mはモノエチレン性不飽和モノマーの残基であり、mは0または1であり、nは1または2であり、mとnの合計は2である、および

(c) 以下の構造式を有する末端不飽和オリゴマーのオリゴマー混合物、0から90重量%：

【化10】



X_1 と X_2 は、それぞれ独立にH、 NH_4 、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群より選択され、Mはモノエチレン性不飽和モノマーの残基であり、mは0から5であり、nは3から10であり、mとnの合計は10以下である、上記において、(a)、(b)、および(c)成分の合計は100%である、を含むオリゴマー混合物を提供する。

【0008】本発明の第三の態様では、本発明は、

(a) 以下の成分、(i) アクリル酸およびその塩、並びにアクリル酸およびその塩の少なくとも1つとモノエ

6

チレン性不飽和モノマーの少なくとも1つとの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つのモノマーの反応混合物、0.5から99.95重量%、(ii) 少なくとも1つのモノマーの重量に基づいて0.05から25重量%の少なくとも1つのフリーラジカル開始剤、および(iii) 任意の、反応混合物の0から99.5重量%の少なくとも1つの溶剤、を含む混合物を形成し、

(b) 反応混合物が少なくとも225℃に0.1秒から300秒の間保持されるように、連続的に反応混合物を加熱ゾーンに通し、末端不飽和オリゴマーを形成する、末端不飽和オリゴマーの連続製造方法を提供する。アクリル酸およびその塩、並びにアクリル酸およびその塩の少なくとも1つとモノエチレン性不飽和モノマーの少なくとも1つとの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つのモノマーの反応混合物は、具体的には以下の5つの組み合わせを含む。

1) アクリル酸

2) アクリル酸の塩、

3) アクリル酸とモノエチレン性不飽和モノマーの少なくとも1つとの組み合わせ

4) アクリル酸の塩とモノエチレン性不飽和モノマーの少なくとも1つとの組み合わせ

5) アクリル酸、アクリル酸の塩、およびモノエチレン性不飽和モノマーの少なくとも1つとの組み合わせ

【0009】本発明の第四の態様として、本発明は、重合した単位として、本発明の末端不飽和オリゴマーを含むポリマー生成物を提供する。

【0010】本発明の第五の態様として、本発明は、本発明の末端不飽和オリゴマーを含む洗浄組成物を提供する。

【0011】本発明の第六の態様として、本発明は、重合した単位として、本発明の末端不飽和オリゴマーを含むポリマー生成物を含む洗浄組成物を提供する。

【0012】本発明において使用されるアクリル酸は水アクリル酸またはアクリル酸溶液であることができる。さらに、アクリル酸は、例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ土類金属塩、またはそれらの組み合わせのような塩の形であることもできる。好ましくは、アクリル酸は水アクリル酸またはアクリル酸水溶液である。反応混合物中において、アクリル酸は、0.5から99.95重量%、好ましくは1から95重量%、最も好ましくは5から90重量%の量で存在する。

【0013】アクリル酸の他に、他のモノエチレン性不飽和モノマーも使用することができる。他の好ましいモノエチレン性不飽和モノマーとしては以下のものが挙げられる：他の $\text{C}_3\text{--C}_6$ のモノエチレン性不飽和モノカルボン酸、並びにそれらのアルカリ金属塩、およびアンモニウム塩、たとえば、メタアクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、及びアクリロキシプロピオン酸、並びにそれ

らの塩；他のC₄-C₈のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、並びにそれらのアルカリ金属塩、およびアンモニウム塩、並びにシス-ジカルボン酸の無水物、たとえば、マレイン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸、およびそれらの塩；アクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、およびアクリロニトリル；アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、およびイソブチルメタアクリレート；アクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、たとえば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、およびヒドロキシプロピルメタアクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-*t*-ブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド；メタアクリロニトリル、アリルアルコール、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ホスホエチルメタアクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、スチレン、スチレンスルホン酸およびその塩、ビニルスルホン酸およびその塩、並びに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩。使用する場合には、他のモノエチレン性不飽和モノマーは、反応混合物中、0.05から99重量%、好ましくは1から95重量%、最も好ましくは5から90重量%の量で存在することができる。

【0014】酸であるモノエチレン性不飽和モノマーは、酸の形態またはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、もしくはアンモニウム塩の形態で、またはそれらの組み合わせとして存在してもよい。モノマー酸を中和するために使用される好適な酸としては、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、及び水酸化カリウムがある。酸モノマーは0から100%の間で中和されることができる。最も好ましくは、カルボン酸モノマーは中和されていない形態で使用される。しかし、部分的に中和されたカルボン酸モノマーを使用すると、反応装置部品の腐食を軽減することができる。モノマーは、オリゴマー化反応に先だって、または反応中に中和することができる。末端不飽和オリゴマー生成物は、部分的にまたは完全に中和された形態で、しばしば好適に使用される。部分的に中和された末端不飽和オリゴマーは、前述の構造式において、末端不飽和オリゴマー中の異なったX₂を有するモノマー単位として存在することができる。

【0015】本発明の方法において好適な開始剤は、公

知の全てのフリーラジカル開始剤であり、たとえば、過酸化水素、ある種のアルキルハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーエステル、パーカーボネート、過硫酸、過酸、酸素、ケトンパーオキシド、アゾ開始剤、およびそれらの組み合わせがあるが、これらに限定されるものではない。好適な開始剤の例としては、過酸化水素、酸素、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-アミルハイドロパーオキシド、メチルエチルケトン、パーオキシドおよびそれらの組み合わせが挙げられる。開始剤は、通常、重合可能なモノマーの総重量の0.05から25%の量で使用される。好ましい範囲は重合可能なモノマーの総重量の0.5から20重量%である。

【0016】モノマーは好ましくは希釈溶液として重合される。反応混合物は、1以上の溶剤を、反応混合物の重量の0から99.5重量%、好ましくは30から97重量%、最も好ましくは50から95重量%の量で含む。反応混合物中の1以上の溶剤の相対量が減少すると、特に60%未満の場合には、得られるオリゴマー混合物の分子量および多分散性(D)が増大する。本発明方法において好適な溶剤は、1以上のモノマーおよびそれから形成されるオリゴマーを溶解できるものである。本発明方法において好適な溶剤としては、水、アセトン、メタノール、イソプロパノール、プロピオン酸、酢酸、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びこれらの混合物が挙げられる。好ましい溶剤は水である。

【0017】本発明の方法において、反応混合物は連続的に加熱ゾーンを通過し、昇圧下、少なくとも225℃の温度に保持される。反応混合物が形成された後は、できるだけ速く反応混合物の温度を重合温度まで上げた方が好ましい。好ましくは、反応混合物は5分以内、より好ましくは2分以内、最も好ましくは1分以内に重合温度に達する。反応温度に達する前には、反応混合物は任意の適当な温度、好ましくは室温から450℃、より好ましくは60℃から400℃の温度であることができる。オリゴマー化は、少なくとも225℃の温度で行われ、好ましくは250℃から500℃の温度範囲、最も好ましくは275℃から450℃の温度範囲で行われる。225℃未満の温度では、オリゴマーの分子量が大きくなり、副生成物の相対量、特に非末端不飽和化合物の相対量が増大する。高温でのオリゴマー化反応は迅速に起こる。すなわち、反応混合物は重合温度に少なくとも0.1秒、好ましくは0.5秒から5分、最も好ましくは1秒から2分の間保持される。反応混合物の重合温度への暴露時間を長くすると、末端不飽和オリゴマーの収量が減少する。しかし、反応混合物を重合温度に長い時間暴露しても、モノマーの転化率および生成物の分子量にはほとんど影響がない。

【0018】重合を昇温下で行うためには、重合反応容

器を内容物が反応温度で液体であるよう加圧下で操作できるようにすることが必要とされる。一般に、1,000から5,000ポンド／平方インチ (psi)、より好ましくは3,200から4,200 psiで重合を行うことが好ましい。

【0019】本発明の方法では、1以上のモノマー、少なくとも1つの開始剤、及び任意に、1以上の溶剤を混合して反応混合物を形成する。反応混合物の成分を混合する順序は本発明の方法において重要ではない。本発明の1つの態様においては、1以上の溶剤を使用し、1以上の溶剤を加熱・昇温し、1以上のモノマー及び少なくとも1つの開始剤を加熱した溶剤に添加し、反応混合物を形成することが好ましい。少なくとも1つの開始剤を最後に加えることが好ましい。反応混合物は、オリゴマー化温度で、またはそれ以下、もしくはそれ以上の温度で形成することができる。本発明の1つの態様においては、オリゴマー生成物の好ましい流動性及び粘度特性を保持するために、昇温下で、オリゴマー生成物に追加量の1以上の溶剤を加えることが望ましい。反応混合物は任意に、銅イオン、ニッケルイオン、鉄イオンのような金属イオン、またはそれらの混合物を含むことができる。

【0020】本発明の方法によれば、一般に、モノマーのオリゴマーへの転化率は、反応混合物中に存在する1以上のモノマーの当初の量に対して、10から95%以上である。オリゴマー混合物中の残留モノマーの量が特定の用途において許容できないほどに高い場合には、公知のいずれかの手段によってその量を低減することができる。好ましくは、オリゴマー混合物中に存在する全ての残留モノマーは蒸留されるかまたはストリップされ、再利用のためにリサイクルされる。

【0021】本発明の方法により、低分子量と狭い多分散性を有するオリゴマーが得られる。さらに、本発明の態様によっては、有機溶剤の除去の必要がなく、多量の塩の混入もない生成物が得られる。本発明の方法によれば、5,000未満、好ましくは3,000未満、最も好ましくは200から1,000の数平均分子量を有するオリゴマーを生成することができる。本発明の方法によれば、前記の構造式中において、mとnの合計が50以下、好ましくは20未満、最も好ましくは10未満のオリゴマーを生成することができる。

【0022】本発明の好ましい態様では、オリゴマー生成物は主として末端不飽和ダイマー、末端不飽和トリマー、および末端不飽和テトラマーの混合物である。ダイマーとは、構造式 (I) においてnとmの合計が1であるオリゴマー生成物である。トリマーとは、構造式

(I) においてnとmの合計が2であるオリゴマー生成物であり、テトラマーとは、構造式 (I) においてnとmの合計が3であるオリゴマー生成物である。好ましくはオリゴマー生成物は、オリゴマー混合物中のオリゴマ

ー生成物の総重量の5から95%の末端不飽和ダイマーを、好ましくは15から80%の末端不飽和ダイマーを含む。好ましくはオリゴマー生成物は、オリゴマー混合物中のオリゴマー生成物の総重量の5から95%の末端不飽和トリマーを、好ましくは15から80%の末端不飽和トリマーを含む。好ましくはオリゴマー生成物は、オリゴマー混合物中のオリゴマー生成物の総重量の0から90%の末端不飽和テトラマーを、好ましくは5から70%の末端不飽和トリマーを含む。

【0023】本発明の方法により製造されるオリゴマーは、例えば洗濯用粉末洗剤、洗濯用液体洗剤、自動皿洗い機用洗剤、手洗い用の洗剤のような洗剤、および清浄剤の用途に使用することができる。本発明のオリゴマーは、水処理用添加剤及びスケール防止剤としても使用することができる。本発明のオリゴマーは、たとえば、顔料、鉱物、クレイ、コスメティクスの分散剤、および石鹼や農業用薬品のような配合物の分散剤としても使用できる。本発明のオリゴマーは、乾燥及び腐食による汚染を防止する汚染防止湿潤剤 (soil humectant) としても使用できる。

【0024】本発明の末端不飽和オリゴマーが、たとえば、カルボン酸基を含む場合、オリゴマーを2以上のアルコール官能基を有する多官能性アルコールと反応させ、ポリエステルを形成させることができる。好適な多官能性アルコールとしては、例えばジオール、トリオール及びその他のポリオールがある。好適な多官能性アルコールとしては、砂糖、グリセロール、多糖類、ポリビニルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリ (エチレングリコール)、ポリ (プロピレングリコール) 等が挙げられる。好ましくは、多官能性アルコールは、エチレングリコール、ソルビトール、蔗糖、グルコース、または単糖類、少糖類もしくは多糖類である。カルボン酸基を含む末端不飽和オリゴマーと多官能性アルコールとの反応は適当な方法で行うことができ、好ましくは酸触媒の存在下で行われる。

【0025】同様に、本発明の末端不飽和オリゴマーが少なくとも1つのカルボン酸基を含む場合、その少なくとも1つのカルボン酸基を適当なアミンと反応させ、アミド、ポリアミド、またはポリ (エステルアミド) 化合物を形成することができる。適当なアミンは、末端不飽和オリゴマーの末端不飽和部位とミカエル型付加をし、ミカエルアダクト化合物を形成することもでき、これをさらに反応させ、アミド、ポリアミド、またはポリ (エステルアミド) 化合物を形成することもできる。好適なアミンとしては、たとえば、アミノ酸、アルキルアミン、ジアミン、トリアミン、およびアルカノールアミンがある。好適なアミンの具体例としては、アンモニア、メチルアミン、リシン、エチレンジアミン、エタノールアミン、およびエクソン社から販売されているジェファミン (Jeffamines) が挙げられる。

【0026】反応した単位として末端不飽和オリゴマーを含むポリエステル、アミド、ポリアミド、ポリ（エステルアミド）またはミカエル付加体は、たとえば、洗濯用粉末洗浄剤、洗濯用液体洗浄剤、自動皿洗い機用洗浄剤、手洗い用の洗浄剤のような洗浄剤および清浄剤として、水処理用添加剤及びスケール防止剤として、顔料、鉱物、クレイ、コスメティクスの分散剤、および石鹼や農業用薬品のような配合物の分散剤としても有用である。

【0027】オリゴマーは末端不飽和であるので、引き続き重合、たとえばバルク重合、溶液重合、エマルジョン重合またはサスペンション重合において、モノマーとして使用することもできる。末端不飽和オリゴマーは、それら自身で重合しホモポリマーを形成することができ、また1以上の他のエチレン性不飽和モノマーと重合してコポリマーを形成することもできる。本発明の末端不飽和オリゴマーの重合により得られるポリマーは、上記のオリゴマーの用途の他、接着剤、コーティング剤、界面活性剤、吸着剤、イオン交換樹脂、およびその他の、ポリマーの使用される用途において有用である。

【0028】本発明の末端不飽和オリゴマーは、適当な任意の基体にグラフトさせることもできる。好適な基体である化合物は、フリーラジカルによって引き抜き可能な水素を含有する化合物である。好適な基体の例としては、砂糖、グリセロール、多糖類、およびポリビニルアルコールのような多価アルコール、ポリ（エチレングリコール）、ポリ（プロピレングリコール）、およびポリカプロラク톤のようなある種のエステルが挙げられる。好ましくは、グラフト基体は、ポリ（エチレングリコール）（PEG）、ソルビトール、蔗糖、グルコース、または他の単糖類、少糖類もしくは多糖類である。

【0029】実施例

内径が1/16インチ、肉厚が0.050インチの、10フィート長のチタンチューブの一端を高圧ポンプ（Hewlett Packard Model HP1050TI）に、他の一端を背圧コントロール装置に接続した。両端の間のチューブ部分はトーラス形状の金属マンドレルの周囲にコイル状に巻かれた。マンドレルは、変圧器の一次コイル上に位置決めされ、チタンチューブとマンドレルは変圧器の二次コイルとして作用するようにされた。チタンチューブコイル* 40

表 1

実施例	温度 (°C)	転化率 (%)	Mw	Mn
1	250	30	1356	696
2	275	40	963	504
3	300	48	588	390
4	325	43	479	325
5	350	41	396	273
6	375	42	342	235

表1中のデータは、末端不飽和オリゴマーが、200°C以上の温度での重合により生成されることを示してい

*には、さらに温度プローブの一端を取り付けた。温度プローブの他の一端は、温度調節装置に接続された。温度調節装置は変圧器の一次コイルに供給される電流を調節し、それによりコイル状の鉄管に加えられる熱を調節する。

【0030】反応混合物は、溶剤、モノマー、および開始剤を混合して調製した。攪拌下、ヘリウムを混合物中にバブリングした。脱イオン水を、高圧ポンプにより、0.05から10ミリリットル/分 (ml/min) の速度でポンピングして、チューブに通した。圧力は3300から5000ポンド/平方インチ (psi) のレベルに保持された。電流を変圧器の一次コイルに加え、チューブ内の温度を所望の重合温度に上げた。約15分後、反応混合物を連続的に同一速度、温度および圧力でポンピングしてチューブに通すことにより、ポンピングしてチューブに通した水を反応混合物で置換した。適当な時間、水をチューブから取り除いた後、生成物を背圧調節装置からの溶出液として回収した。反応混合物をほぼ回収した後、脱イオン水を、反応混合物と同一速度、温度および圧力でポンピングしてチューブに通した。分子量は、特記された場合を除き、ポリアクリル酸標準を使用して、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより測定した。末端不飽和基は、¹H NMRおよび¹³C NMRにより測定した。転化率は、生成物の固形分の関数として測定し、高圧液体クロマトグラフを使用した残留モノマーの測定によっても測定された。

【0031】実施例1-6

実施例1-6では、前述に概説された一般的な手法に従ってオリゴマー化が行われた。5重量%の水酢酸の水溶液と、水酢酸の重量の1重量%の、90重量% t-ブチルヒドロパーオキサイドで反応混合物を調製した。流量は滞留時間が16秒になるように調整された。重合温度（「温度」）、モノマーのオリゴマーへの転化率（「転化率」）、MwおよびMnを以下の表1に示した。生成された状態でのオリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

【0032】

【表1】

る。データはさらに、MwとMnは温度が高くなるにつれて減少することを示している。

13

【0033】実施例 7-14

実施例 7-14 では、開始剤を過酸化水素としたことを除き、実施例 1-6 と同じ条件下で、前述に概説された一般的な手法に従って重合が行われた。重合温度（「温度」）、モノマーのオリゴマーへの転化率（「転化率」）、Mw および Mn を以下の表 2 に示した。オリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

*

表 2

実施例	温度 (°C)	転化率 (%)	Mw	Mn
7	200	8	>4400	>3600
8	225	11	3354	2019
9	250	17	1762	986
10	275	29	1110	664
11	300	48	796	520
12	325	58	641	438
13*	350	—	508	339
14	375	60	439	307

* 実施例 13 の滞留時間は 45 秒であった

【0035】表 2 中のデータは、末端不飽和オリゴマーが、200℃で、およびそれ以上の温度での重合により生成されることを示している。データはさらに、Mw と Mn は温度が高くなるにつれて減少し、転化率は温度が高くなるにつれて高くなることを示している。さらに、データから過酸化水素が好適な開始剤であることがわかる。

【0036】実施例 15-24

実施例 15-24 では、滞留時間を 24 秒としたことを※

表 3

実施例	開始剤	温度 (°C)	転化率 (%)	Mw	Mn
15	t-BHP	350	54	510	358
16	H ₂ O ₂	350	68	508	339
17	t-BHP	375	50	436	327
18	H ₂ O ₂	375	60	427	308
19	t-BHP	390	48	435	317
20	H ₂ O ₂	390	56	396	294
21	t-BHP	410	44	400	307
22	H ₂ O ₂	410	44	376	285
23	t-BHP	425	42	392	301
24	H ₂ O ₂	425	40	360	282

【0038】表 3 中のデータは、Mw と Mn は温度が高くなるにつれて減少し、重合は少なくとも 425℃の温度で行うことができることを示している。

実施例 25-41

実施例 25-41 では、滞留時間を 8 秒としたことを除き、実施例 1-6 と同じ条件下で、前述に概説された一般的な手法に従って重合が行われた。アクリル酸の水溶液の重量%での濃度を表 4 中で「アクリル酸量」として★

表 4

実施例	アクリル酸量	開始剤量	転化率 (%)	Mw	Mn
25	5	5	70	611	279
26	5	3	64	373	223
27	5	1	43	317	221

14

※率」、Mw および Mn を以下の表 2 に示した。オリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

【0034】

【表 2】

※除き、実施例 1-6 と同じ条件下で、前述に概説された一般的な手法に従って重合が行われた。開始剤タイプ（「開始剤」）、重合温度（「温度」）、モノマーのオリゴマーへの転化率（「転化率」）、Mw および Mn を以下の表 3 に示した。オリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

【0037】

【表 3】

★%で示した。表 4 中の「開始剤量」は、アクリル酸重量に対する開始剤の重量%である。表に示された重合における重合温度は 375℃である。オリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

【0039】

【表 4】

15			16		
28	15	1	60	954	374
29	15	3	84	975	360
30	15	5	89	987	360
31	30	1	81	1842	502
32	30	3	92	1797	482
33	30	5	94	1795	476
34	50	1	86	2369	581
35	50	3	95	2252	536
36	50	5	96	2169	527

【0040】実施例37-40 10*れた。重合温度（「温度」）、および観察結果を以下の表5に示した。

実施例37-40では、開始剤を使用せず、滞留時間を46秒としたことを除き、実施例1-6と同じ条件下で、前述に概説された一般的な手法に従って重合が行わ* 【0041】

【表5】

表 5

実施例	温度 (°C)	観察結果
37	250	オリゴマーの生成は認められなかった
38	325	オリゴマーの生成は認められなかった
39	375	オリゴマーの生成は認められなかった
40	425	オリゴマーの生成は認められなかった

表5のデータは、開始剤の非存在下ではオリゴマーは生 20*（「温度」）、アクリル酸モノマーのオリゴマーへの転成されないことを示している。 化率（「AA転化率（%）」）、メタアクリル酸モノマーのオリゴマーへの転化率（「MAA転化率（%）」）、MwおよびMnを以下の表6に示した。オリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

【0042】実施例41-46

実施例41-46では、アクリル酸水溶液の濃度が2.5重量%であり、反応混合物がアクリル酸と等量のメタアクリル酸を含み、チューブがステンレス製であることを除き、実施例1-6と同じ条件下で、前述に概説された一般的な手法に従って重合が行われた。重合温度 ※ 【0043】

【表6】

表 6

実施例	温度 (°C)	AA転化率 (%)	MAA転化率 (%)	Mw	Mn
41	250	10	10	2614	977
42	275	10	16	1254	563
43	300	17	19	738	409
44	325	22	21	476	326
45	350	17	19	397	295
46	375	13	16	327	252

表6のデータは、本発明の方法により、モノマー混合物 ★度」）、アクリル酸モノマーのオリゴマーへの転から末端不飽和オリゴマーを形成できることを示している。 （「AA転化率（%）」）、マレイン酸モノマーのオリゴマーへの転化率（「MAL転化率（%）」）、MwおよびMnを以下の表7に示した。オリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

【0044】実施例47-52

実施例47-52では、アクリル酸水溶液の濃度が2.5重量%であり、反応混合物がアクリル酸と等量のマレイン酸を含み、チューブがステンレス製であることを除き、実施例1-6と同じ条件下で、前述に概説された一般的な手法に従って重合が行われた。重合温度（「温 ★ 【0045】

【表7】

表 7

実施例	温度 (°C)	AA転化率 (%)	MAL転化率 (%)	Mw	Mn
47	250	60	58	338	251
48	275	63	62	384	260
49	300	58	58	369	250
50	325	62	62	371	256

17
5 1 3 5 0 5 7
5 2 3 7 5 6 0

表 7 のデータは、本発明の方法により、モノマー混合物から末端不飽和オリゴマーを形成できることを示している。

【0046】実施例 53-60

実施例 53-60 は以下のように行われた。内径が 1/16 インチ、肉厚が 0.050 インチの、6 フィート長のステンレスチューブの一端を高圧ポンプ (Hewlett Packard Model HP1050T1) に、他の一端を背圧コントロール装置に接続した。両端の間のチューブ部分は 37.5℃ に保持されたサンドバス中に埋めた。反応混合物は、溶剤、モノマー、および開始剤を混合して調製した。溶剤を、高圧ポンプにより、1.0 ミリリットル/分 (ml/min) の速度でポンピングして、チューブに通した。圧力は約 3500 psi のレベルに保持された。約 15 分後、反応混合物を同一速度、温度および圧力でポンピングしてチューブに通すことにより、ポンピングしてチ*

18
5 7 3 6 3 2 4 6
6 0 3 6 9 2 4 7

*チューブに通した溶剤を反応混合物で置換した。適当な時間、溶剤をチューブから取り除いた後、生成物を背圧調節装置からの溶出液として回収した。反応混合物は、種々の量の水アクリル酸 (反応混合物に対するアクリル酸の重量%が「AA%」として表 8 中に記載されている) と、氷酢酸の重量の 1 重量%の、90 重量% t-ブチルハイドロパーオキシドを含有する。反応混合物は、さらに種々の量およびタイプの溶剤 (反応混合物中の重量%として、「水%」および「他溶剤%」の項目名で示される) を含む。流量は滞留時間が 14 秒になるように調整された。Mw および Mn を以下の表 8 に示した。生成された状態でのオリゴマー生成物の分析により、オリゴマーは末端不飽和オリゴマーであることが示された。

【0047】

【表 8】

表 8					
実施例	AA%	水%	他溶剤%	Mw	Mn
53	10	90	0	784	533
54	10	60	イソプロピルアルコール, 30	532	377
55	20	0	イソプロピルアルコール, 80	605	343
56	30	70	0	1443	620
57	30	20	イソプロピルアルコール, 50	606	418
58	30	0	イソプロピルアルコール, 70	588	355
59	30	0	アセトン, 70	1087	536
60	30	0	メタノール, 70	576	346

【0048】実施例 61

実施例 27 と同様の方法で得られたオリゴマー生成物を冷蔵庫で冷却した。結晶質の沈澱が生成され、これを回収した。¹H NMR による分析により、結晶質の生成物はアクリル酸 (2-メチレングルタル酸) の末端不飽和ダイマーと同定された。アクリル酸の末端不飽和ダイマー 0.432 g と、過硫酸アンモニウム 0.045 g を D₂O、5 ミリリットル中に溶解することにより反応混合物を調製した。反応混合物を攪拌下、80℃ に加熱※

※した。加熱された反応混合物を ¹H NMR で、1 時間、2.5 時間、および 4 時間後に分析し、末端不飽和ダイマーの高分子量ポリマーへの転化率を測定した。末端不飽和ダイマーの高分子量ポリマーへの転化率 (「ダイマー転化率 (%)」) として表中に記載、生成されたポリマーの Mw および Mn を以下の表 9 に示す。

【0049】

【表 9】

表 9			
時間	ダイマー転化率 (%)	Mw	Mn
0 時間	0	144	144
1 時間	73	n. m. *	n. m.
2.5 時間	93	4659	1480
4 時間	>98	4862	1960

* "n. m." は「未測定」を示す

表 9 中のデータは、末端不飽和オリゴマーから高分子量ポリマーが形成できることを示している。

【0050】実施例 62

末端不飽和ダイマーを水酸化ナトリウムの希薄水溶液によりナトリウム塩とした後重合したことを除き、実施例★

★61 と同様の操作を行った。結果を以下の表 10 に示す。

【0051】

【表 10】

時間	ダイマー転化率 (%)	Mw	Mn
0時間	0	144	144
1時間	47	n. m. *	n. m.
2.5時間	70	836	480
4時間	82	954	612

* n. m. は「未測定」を示す

表10中のデータは、末端不飽和オリゴマーから高分子量ポリマーが形成できることを示している。

【0052】実施例63

メカニカルスターラー、還流コンデンサー、温度計、モノマーと開始剤溶液を逐次添加するための投入口を取り付けた4つ口の1リットルフラスコに、脱イオン水48.5gを加えた。攪拌下、フラスコの内容物を82℃に加熱した。20.0gの脱イオン水と3.1gの過硫酸アンモニウムから開始剤溶液が調製された。実施例27と同様な手順で調製され、Mw535、Mn360を有する末端不飽和オリゴマー30gを、脱イオン水30gに溶解してモノマー溶液を調製した。14.7重量%の水酸化ナトリウム水溶液99.0gが、中和溶液として調製された。2gの水に0.5gの過硫酸アンモニウムを溶解した溶液をフラスコに入れ、直ちにモノマー、開始剤および中和溶液を、別々に、一定速度で加えた。中和溶液は30分で、開始剤溶液およびモノマー溶液は1.5時間で投入された。添加完了後、82℃で30分間、系を保持した。その後、系を周囲温度に冷却した。得られたポリマー溶液の固形分は20.3%であり、Mwは1980、Mnは1780であった。残留末端不飽和オリゴマーは、当初の末端不飽和オリゴマーの1%未満であった。

【0053】実施例64

メカニカルスターラー、還流コンデンサー、温度計、モノマーと開始剤溶液を逐次添加するための投入口を取り付けた4つ口の1リットルフラスコに、脱イオン水15.0gおよび1-プロパノール15gを加えた。攪拌下、フラスコの内容物を82℃に加熱した。10.0gの脱イオン水、10.0gの1-プロパノール、および3.1gの過硫酸アンモニウムから開始剤溶液が調製された。実施例27と同様な手順で調製され、Mw535、Mn360を有する末端不飽和オリゴマー18.5g、2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸15.2g、t-ブチルアクリルアミド4.5gを、1-プロパノール18.6gに溶解してモノマー溶液を調製した。50.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液20.8gが、中和溶液として調製された。1gの水および1gの1-プロパノールに0.5gの過硫酸アンモニウムを溶解した溶液をフラスコに入れ、直ちにモノマー、開始剤および中和溶液を、別々に、一定速度で加えた。中和溶液は30分で、開始剤溶液およびモノマー溶液は1.5時間で投入された。添加完了後、82℃で30分間、系を保持した。その後、系を周囲温度に冷却した。

得られたポリマー溶液の固形分は29.2%であり、Mwは2249、Mnは893であった。残留末端不飽和オリゴマーは、当初の末端不飽和オリゴマーの1%未満であった。

【0054】実施例65

メカニカルスターラー、還流コンデンサー、温度計、モノマーと開始剤溶液を逐次添加するための投入口を取り付けた4つ口の1リットルフラスコに、脱イオン水20.0gを加えた。攪拌下、フラスコの内容物を82℃に加熱した。3.9gの脱イオン水と3.1gの過硫酸アンモニウムから開始剤溶液が調製された。実施例27と同様な手順で調製され、Mw535、Mn360を有する末端不飽和オリゴマー19.5g、ヒドロキシエチルメタアクリレート10.5g、および脱イオン水20gからモノマー溶液を調製した。30.0重量%の水酸化アンモニウム水溶液2.2gを4.8gの脱イオン水に溶解し、中和溶液を調製した。2gの水に0.5gの過硫酸アンモニウムを溶解した溶液をフラスコに入れ、直ちにモノマー、開始剤および中和溶液を、別々に、一定速度で加えた。中和溶液は30分で、開始剤溶液およびモノマー溶液は1.5時間で投入された。添加完了後、82℃で30分間、系を保持した。その後、系を周囲温度に冷却した。フラスコの内容物を、30重量%の水酸化アンモニウム水溶液13.4gで中和した。得られたポリマー溶液の固形分は33.8%であり、Mwは5520、Mnは3590であった。残留末端不飽和オリゴマーは、当初の末端不飽和オリゴマーの1%未満であった。残留ヒドロキシエチルメタアクリレートは、当初のヒドロキシエチルメタアクリレートの355ppmであった。

【0055】実施例66

メカニカルスターラー、還流コンデンサー、温度計、モノマーと開始剤溶液を逐次添加するための投入口を取り付けた4つ口の1リットルフラスコに、脱イオン水35.0gを加えた。攪拌下、フラスコの内容物を80℃に加熱した。20.0gの脱イオン水と3.1gの過硫酸アンモニウムから開始剤溶液が調製された。実施例27と同様な手順で調製され、Mw535、Mn360を有する末端不飽和オリゴマー18.0g、2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸26.6gを脱イオン水18gに溶解してモノマー溶液を調製した。50.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液20gで中和溶液を調製した。2gの水に0.5gの過硫酸アンモニウムを溶解した溶液をフラスコに入れ、直ちにモノマー、開始剤

および中和溶液を、別々に、一定速度で加えた。中和溶液は30分で、開始剤溶液およびモノマー溶液は1.5時間で投入された。添加完了後、80℃で30分間、系を保持した。その後、系を周囲温度に冷却した。得られたポリマー溶液の固形分は30.2%であり、Mwは4460、Mnは3810であった。残留末端不飽和オリゴマーは、当初の末端不飽和オリゴマーの1%未満であった。

【0056】実施例67

メカニカルスターラー、ディーンスタークコンデンサー、温度計、窒素の入り口および出口を設けた4つ口の250ミリリットルフラスコに、アクリル酸の末端不飽和オリゴマー (Mw490、Mn219) 31.7g、およびエチレングリコール9.2gを加えた。フラスコの内容物を攪拌しながら、150℃に加熱したオイルバス中にフラスコを6.5時間浸漬し、その後室温に冷却した。攪拌下、脱イオン水200ミリリットル、及び十分な量の50重量%の水酸化ナトリウム水溶液をフラスコに加え、均一溶液とした。得られたポリエステルは、Mw22300、Mn2030を有していた。

【0057】実施例68

アクリル酸の末端不飽和オリゴマーが、Mw228、Mn167であり、フラスコの内容物を攪拌しながら、170℃に加熱したオイルバス中にフラスコを2.0時間浸漬したことを除き、実施例67と同様な方法でポリエステルを調製した。得られたポリエステルは、Mw2530、Mn1560を有していた。

【0058】実施例69

エチレングリコールを、Mw400である等モルのポリ(エチレングリコール)に置換したことを除き、実施例68と同様な方法でポリエステルを調製した。得られたポリエステルは、Mw2070、Mn391を有していた。

【0059】実施例70

ポリ(エチレングリコール)の分子量がMw1000であることを除き、実施例69と同様な方法でポリエステルを調製した。得られたポリエステルは、Mw2150、Mn403を有していた。

【0060】実施例71

メカニカルスターラー、および還流コンデンサーを取り付けた3つ口の500ミリリットルフラスコに、アクリル酸の末端不飽和オリゴマー (Mw184、Mn139) を100.1g、およびリシンを92.5g加えた。フラスコの内容物を連続的に攪拌しながら150℃で1時間加熱し、その後室温に冷却した。サンプル10gをフラスコからピーカーに移し、そのピーカーを30分ごとに手でかき混ぜながら、170℃に保持されたオープン中に2時間置いた。2時間後、ピーカーをオープンから取り出し、室温に冷却した。攪拌しながら、ピーカーに脱イオン水50ミリリットル、および十分な量の

50重量%水酸化ナトリウム水溶液を加え均一溶液とした。得られたポリアミドは、Mw1780、Mn466であった。

【0061】実施例72

ピーカーを170℃に保持されたオープン中に2.5時間置いたことを除き、実施例71と同様な方法でポリアミドを調製した。得られたポリアミドは、Mw6790、Mn886を有していた。

【0062】実施例73

ピーカーを170℃に保持されたオープン中に3時間置いたことを除き、実施例71と同様な方法でポリアミドを調製した。得られたポリアミドは、Mw12400、Mn962を有していた。

【0063】実施例74

ピーカーを170℃に保持されたオープン中に3.5時間置いたことを除き、実施例71と同様な方法でポリアミドを調製した。得られたポリアミドは、Mw36600、Mn1950を有していた。

【0064】液体洗浄剤配合物およびその性能評価

液体洗浄剤組成物中のオリゴマーの性能を、汚れた綿織物を、Sears Kenmore Ultra Fabric Care ブランドの洗濯機 (Heavy Duty 80 シリーズ) を使用して、米国における典型的な洗濯条件で、ウルトラヘビーデューティーな液体洗浄組成物の試作品を用いて評価した。詳細な洗濯条件は表11に、評価に使用された液体洗浄剤の配合は表12に示す。綿布(「綿」)をTest Fabrics社 (Middlesex, NJ) から購入し、特定サイズ(3 1/2" x 4 1/2")に裁断した。China bristle brush (#10) を用い、25%のクレイの水スラリー0.7から0.8gで布を汚した。汚れは、直径2インチの円の内側で、布の上に「塗布 (painted)」され、洗濯の前に一昼夜、空気乾燥された。布を汚すために使用されたクレイは、a) ディープオレンジクレイ (以下の表13では「クレイ1」と表示される)、およびb) ラディッシュブラウン (以下の表13では「クレイ2」と表示される) の2種類である。さらに、あらかじめクレイで汚された綿布 (以下の表13では「クレイ3」と表示される) をScientific Services (Oakland, NJ) より購入した。Scientific Servicesにより使用されたクレイはブラウンクレイである。

【0065】さらに、Scientific Servicesから、埃と皮脂の混合物であらかじめ汚染された綿布、埃と皮脂の混合物であらかじめ汚染された綿/ポリエステル混紡布 (PE/C)、埃と皮脂の混合物であらかじめ汚染されたポリエステル布 (PE) も購入した。それぞれの布について、Pacific Scientific Colorimeter (Colorgard System1000) で反射率を測定し、データをX、Y、Zカラースケールで記録した。汚染された布の屈折率 (Y) を洗濯の前に測定し、同じ屈折率の布だけを試験に供した。屈折率を洗濯後に測定し、洗浄剤の効果を評価し

た。表 1 3 に示された Y 値は上記の布を洗濯した後に得られた屈折率である。3 種のクレイ汚れのそれぞれについて、4 回の繰り返し試験を行った。表 1 3 に示された結果は、示されたビルダーと補助剤 (adjuvant) ととも*

* に洗濯された全てのクレイ汚染布の平均の屈折率である。

【0066】

【表 11】

表 11

洗濯条件

装置	SEARS KENMORE BRAND WASHING MACHINE
温度	温水 (95° F)
水の硬度	中程度 (200 ppm)
攪拌	強
洗濯サイクル	中 (10 分)
水容量	16.7 ガロン/回
洗浄剤量	100 グラム

【0067】

※ ※ 【表 12】

表 12

液体洗浄剤配合

成分	重量部
界面活性剤	
直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸	15.0
エトキシ化アルコール (ノニオン性)	9.5
ソジウムアルコールエトキシスルフェート	5.0
ビルダー/補助剤	
クエン酸ナトリウム又はオリゴマー	12.5
ヒドロトロップ/溶解剤	
モノエタノールアミン	2.5
トリエタノールアミン	2.0
プロピレングリコール	2.5
ソジウムキシレンスルホネート	5.0

* その他成分と水を加えて 100 部とした

* その他成分は香料、着色剤、脂肪酸、白色体質顔料および不透明化剤を含む

む

【0068】

★ ★ 【表 13】

表 13

屈折率

ビルダー/補助剤	屈折率 (Y)			屈折率 (Y)		
	クレイ 1	クレイ 2	クレイ 3	綿	PE/C	PE
なし	63.5	50.8	61.5	59.7	62.1	51.6
オリゴマー*	65.5	52.3	65.4	61.4	64.2	53.9
(Mw=270)						
オリゴマー*	66.0	51.4	65.9	60.5	63.7	54.2
(Mw=370)						
クエン酸塩	65.5	51.5	64.0	60.1	63.7	52.6

* 実施例 6 と同様な方法で製造されたアクリル酸の末端不飽和オリゴマー

【0069】これらの結果から、本発明により製造された末端不飽和オリゴマーは、液体洗濯用洗浄剤において、添加剤として有用であり、部分的にまたは完全にクエン酸塩と置き換えることができることがわかる。

【0070】粉末洗浄剤組成物及び性能評価

オリゴマー、およびオリゴマーを重合単位として含むポ

リマーの粉末洗浄剤における性能を、汚れた綿および綿/テリー (terry) 混紡を、以下の表 15 に示された組成の粉末洗浄剤の試作品で洗濯することにより評価した。布は上記の方法で汚染された。布を汚染するために使用されたクレイはラディッシュブラウンのクレイであった。洗浄剤組成物は、Terg-o-Tometer で、以下の条件

で試験された：40℃、100rpm、硬度100ppm（水道水50％／脱イオン水50％）、12分洗浄し、すすぎは1回3分間、洗浄剤濃度は1300ppm、槽に5枚の布を投入（そのうち3枚が汚染されている）。洗濯水はあらかじめ暖められ、織物片を加え、その後溶解させた洗浄剤（水100ミリリットル中の50％スラリー、2.6g）を添加した。洗浄終了後、織物片を絞り、すすぎ工程後、再び絞り、空気乾燥する。ポリマーまたはオリゴマーを含まない洗浄剤中で洗濯された織物片の試験を常に対照として行った。

【0071】Pacific Scientific Colorimeter (Colord System 1000) で反射率を測定し、データをL、a、bカラスケールで記録した。汚染除去の尺度である洗浄指数 (Detergency values) E、および再汚染防止性の尺度である白色度W. I. は以下のように計算される。

$$E = \frac{1}{0.5} \left((L_s - L)^2 + (a_s - a)^2 + (b_s - b)^2 \right)$$

表14

洗濯条件

装置	Terg-o-meter 洗濯機
攪拌	100回転/分
温度	40℃
水の硬度	100ppm
洗濯サイクル	12分
すすぎサイクル	3分
水量	1リットル
洗浄剤量	1300ppm
バラスト	5布片/回（汚染布 3片／非汚染布 2片）

【0073】

※30※【表15】

表15

粉末洗浄剤組成物

洗浄成分	重量部
炭酸ナトリウム	40.0
ゼオライトA	28.2
珪酸ナトリウム	4.9
LAS	7.4
ラウリルスルフェート	14.5
オリゴマー、ポリマー、ポリエステル又はポリアミド	0又は5.0

【0074】

★40★【表16】

表16

生成物の実施例	洗浄指数 (E)	白色度
なし	0	0
67*	2.4	16.6
67	3.6	25.7
68*	1.1	11.8
68	2.6	14.4
69	1.8	18.2
70	1.2	11.3
71*	1.1	11.8

$$*W. I. = (L/100) * (L - (5.715 * b))$$

式中、L_s、a_s、およびb_sは、汚染された布片の反射率の読みであり、L、a、およびbは、洗濯された布片の反射率の読みである。それぞれのポリマーについて、3回の洗濯実験が行われた。洗浄剤の成分と量（重量部：pbw）を表15に示す。当該組成物が上記の性能評価に使用され、評価された洗浄性能の結果が表16に示されている。汚染された布の反射率を洗濯前に測定し、同じ反射率の布だけを試験に使用した。反射率は洗濯後にも測定され洗浄剤中のポリマーの効果を評価した。表16に示された値は、ポリマーを含まない洗浄剤で洗濯された対照の布片と比較した、洗浄指数と白色度の差の3回の試験における平均値である。符号が正であることは、洗浄指数と白色度が大きくなっていることを示す。

【0072】

【表14】

27		28
7 1	2. 8	1 7. 9
7 2	3. 4	2 7. 8
7 3	2. 2	1 5. 5
7 4	2. 7	2 2. 0

* 出発物質のオリゴマーを評価した

【0075】末端不飽和オリゴマーの無機顔料分散剤としての評価

実施例75、76

以下の表17に示されたスラリーを以下のようにして調製した。分散剤0.842g、炭酸ナトリウム0.689gを脱イオン水に加え、追加の脱イオン水で希釈して210.0gとした。この混合物を完全に混合するまでスパチュラで攪拌した。乾燥したクレイ490.0gを混合物に加え、Waringブレンダーで高速で混合物を5分間攪拌し、クレイ重量の0.172重量%の分散剤量で分散された、クレイの70重量%の分散スラリーを得た。スラリーの粘度を、ブルックフィールド粘度計、モデルRV-T、スピンドル#2、回転数20rpmで、23℃で測定し、表17において「初期粘度」として、センチボイズ(cps)で示した。スラリーを2週間70℃*20

*で静置した後、粘度を同じ方法で測定し、表17において「熱エイジング粘度」として、センチボイズで示した。

【0076】実施例77、78

分散剤を0.876g、炭酸ナトリウムを0.717gとしたことを除き実施例75及び76と同じ方法でスラリーを調製し、クレイ重量の0.178重量%の分散剤量で分散された、クレイの分散スラリーを得た。以下の表17において、分散剤タイプAはアクリル酸の末端不飽和オリゴマー(Mw1076)のナトリウム塩であり、分散剤Bはアクリル酸のホモポリマー(Mw1000)のナトリウム塩である。

【0077】

【表17】

表17

実施例	洗浄剤タイプ	洗浄剤量	初期粘度(CPS)	熱エイジング粘度(CPS)
75	A	0.172	410	1090
76	B	0.172	482	1440
77	A	0.178	484	790
78	B	0.178	920	1830

【0078】表17中のデータは、スラリーが調製された直後においても、またスラリーが熱エイジングされた後においても、末端不飽和オリゴマーを含むスラリーが※

※公知の高分子分散剤を含むスラリーに比較してより低い粘度を示しており、末端不飽和オリゴマーが無機顔料の分散剤として効果的であることを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 ゲーリー・ロバート・ラーソン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19440、
ハットフィールド、クレアモント・ドライブ 2183

(72)発明者 リチャード・フォスター・メリット
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19034、
フォート・ワシントン、シェリー・レーン 18

(72)発明者 イ・ヨン・パイク
アメリカ合衆国ニュージャージー州08540、
プリンストン、エクスター・コート 3

(72)発明者 ジャン・エドワード・シュルマン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18940、
ニュータウン、ハイビスカス・ブレース 8

(72)発明者 グラハム・スウィフト
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19422、
ブルー・ベル、クロス・レーン 901

(72)発明者 ロバート・ウィルクジンスキー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19067、
ヤードレー、サイロ・ロード 1506